

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

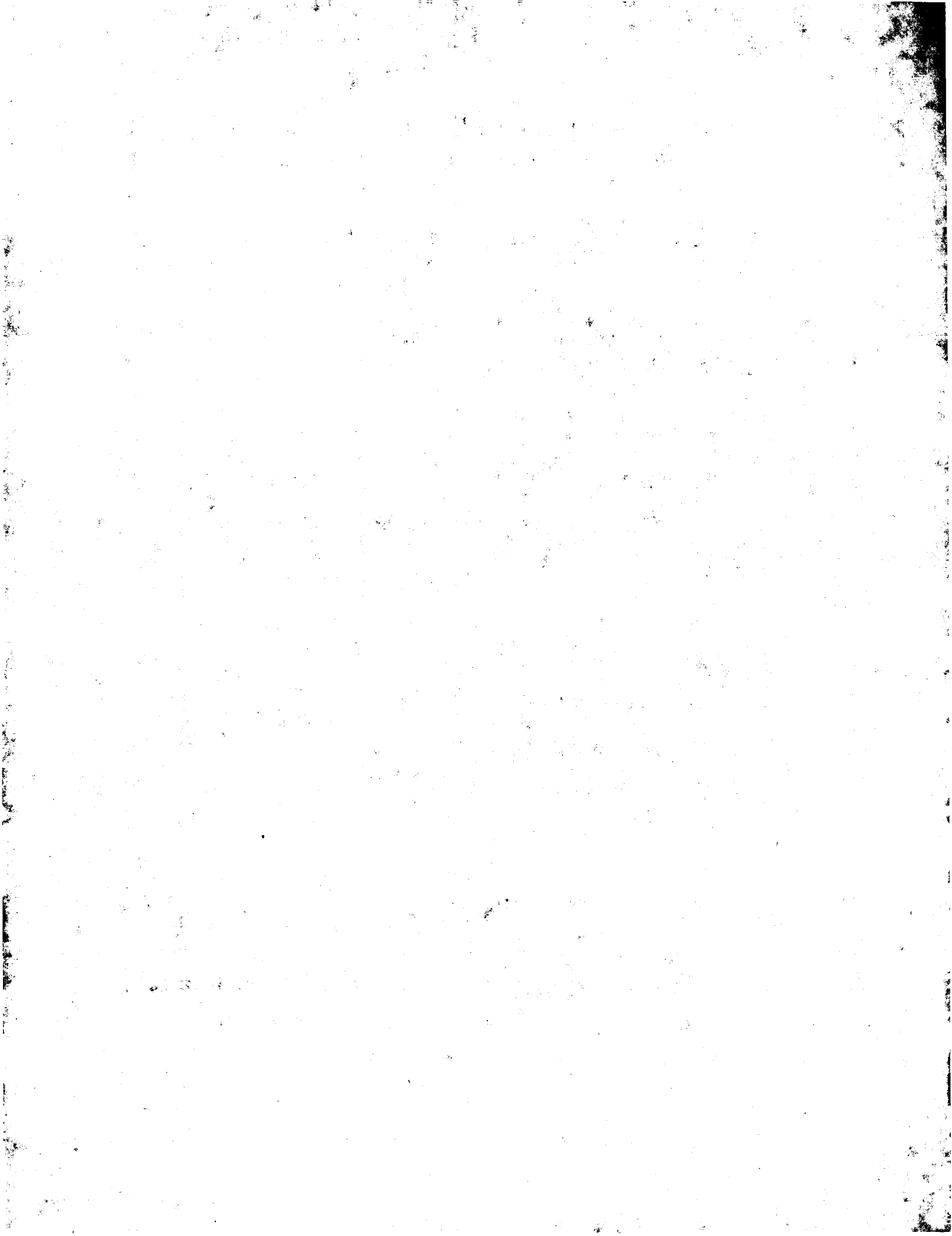
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003435148

WPI Acc No: 1982-00813J/198247

Electrostatic charge developing toner - contains organic disazo complex
of chromium, cobalt or iron

Patent Assignee: ORIENT CHEM IND LTD (ORIE-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 57167033 | A | 19821014 | JP 8153689 | A | 19810408 | 198247 B |
| JP 84007385 | B | 19840217 | | | | 198411 |

Priority Applications (No Type Date): JP 8153689 A 19810408

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|-----|----|----------|--------------|
| JP 57167033 | A | | 5 | | |

Abstract (Basic): JP 57167033 A

In (I) A and A' are each residual moiety of diazo component, which may be subst'd.; B and B' are each residual moiety of coupling component, which may be subst'd.; Y1-Y4 are each H or -SO2NR1R2 (but not all H) (wherein R1 and R2 are each H, 1-6C alkyl, cyclohexyl, phenyl or -C2H5OH); Z and Z' are each situated at the o-position to the azo group and are -O-or -COO-;; and M is Cr, Co or Fe.

Pref. toner contains metal complex (I) in proportion of 0.5-5 pts.wt. per 100 pts.wt. resin. (I) has excellent heat resistance and light fastness and is free from firing upon grinding, and has high grindability, strong chargeability and high compatibility with resin. Toner obtd. is charged negatively with high stability, has long life, and can provide uniform image density and greatly reduced fog.

Title Terms: ELECTROSTATIC; CHARGE; DEVELOP; TONER; CONTAIN; ORGANIC; DI; AZO; COMPLEX; CHROMIUM; COBALT; IRON

Derwent Class: A89; E12; G08; P84

International Patent Class (Additional): C09B-045/14; G03G-009/08

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C; E05-L02; E05-L03; G06-G05

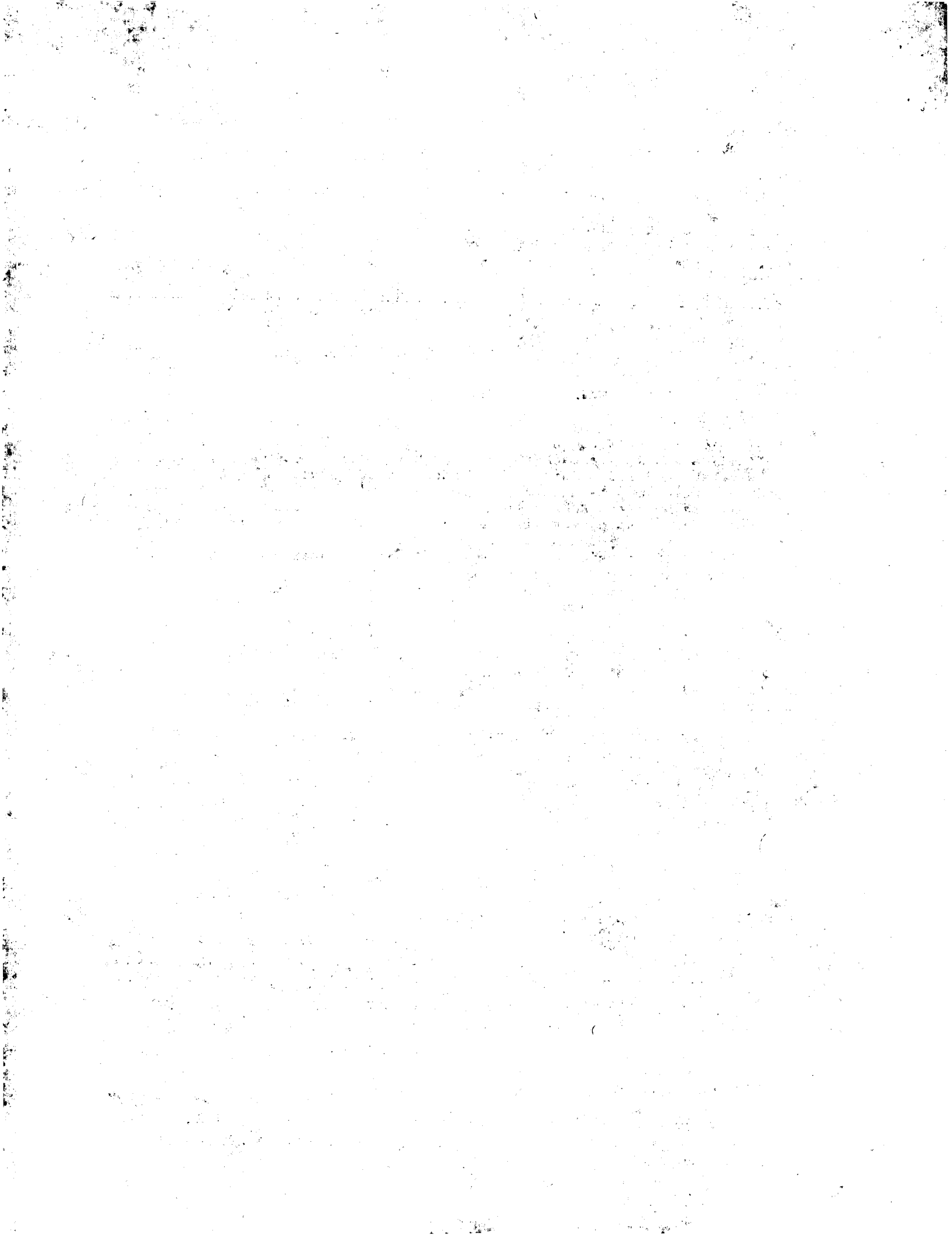
Plasdoc Codes (KS): 0231 2542 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 013 04- 393 479 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A424 A426 A427 A960 C316 C710 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G014
G015 G016 G017 G019 G020 G021 G022 G023 G029 G030 G039 G040 G100
G111 G112 G113 G563 G599 H4 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H443
H444 H481 H482 H483 H484 H8 J011 J012 J131 J132 K0 K3 K353 K399 K5
K534 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M143 M145 M147 M149 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M231 M232 M233 M273 M280 M281 M282
M283 M320 M411 M417 M510 M520 M532 M533 M540 M541 M542 M781 M903
Q342 Q346 R036 R043



⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-7385

衆明の教 1

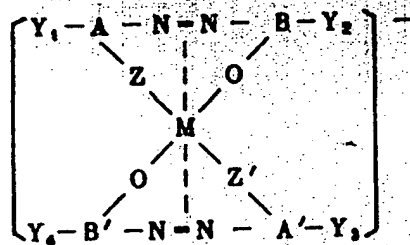
I

2

$$\left[\begin{array}{c} Y_1 - A - N - N - B - Y_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad Z \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad M \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad O \quad \quad Z' \\ Y_3 - B' - N - N - A' - Y_4 \end{array} \right] - H^+$$

の用電率は10%となり、その結果、このようなトナーを用いて印刷を行なうと、画像濃度が不均一になり、カブリ現象を招いたりして、鮮明な複製物を得ることが出来ない。

本発明者は、金属錯化合物のもつ優れた帯電性を低下させることにより、前記の上記の欠点を除去して、均一な帯電濃度が得られ、カブリが少なく、長時間で、帯電濃度が安定した負性トナーを得る化合物について鋭意研究した結果、次の一般式

H⁺

.....(I)

(式中、AおよびA'は置換基があつても良いジアノ成分残基、BおよびB'は、置換基があつても良いガソル成分残基、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄は、H(但し、同時にHでない)または一般式 $\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ (式中、R₁およびR₂は、H、アルキル基(C₁~₈)、シクロヘキシル基、フェニル基または-C₂H₄OHを示す。)で表わされるもの、

ZおよびZ'は、アゾ基に対してオルト位に存在し、それぞれ-O-または-COO-、Mは、Cr、CoまたはFeを示す。)で表わされる金属錯化合物が優れていることを見だし、本発明を完成したものである。

本発明は、上記一般式(I)で示されるところの、ニトロ基を有せず、スルホンアミド基を有する金属錯化合物が、耐熱性、耐光性において優れ、粉碎に際し発火の危険性もなく、また対イオンが水素イオンのものは、他のカオチンに比し、微粉砕性にすぐれ、荷電性が強く、トナー用樹脂と混和・相溶性も良く、荷電制御剤としてトナーに用いられたときは、均質な帯電性粒子が得られ、耐久性の優れたトナーを作り得ることが出来るという、新知見に基づくものであつて、前記一般式(I)で示される如き、ニトロ基を有せず、スルホンアミド基を有する金属錯化合物をトナーに用いるが如きことは従来全く考えられず、また、例えば前記の特公昭45-26478号公報にも記載の如

く、ジアゾ基を含むトナー用金属錯化合物に対する対イオンはナトリウムイオン又はカリウムイオンであることが好ましいとされ、水素イオンを対イオンとするか如きことは従来全く見られなかつたところであつて、これらの点において、本発明の構成は、従来の公知の常識を打破するものである。

本発明における金属錯化合物は、金属化可能のアゾ化合物を公知の方法によつて金属付与剤で処理した後、酸性または塩酸を含む水で希釈して沈澱せしめ、採取することによつて得られる。

この場合における金属化可能のアゾ化合物を得るのに用いられるアミンを例示すると、2-アミノフェノール、4-ターシヤリアミル-2-アミノフェノール、4-メトキシ-2-アミノフェノール、4または5-クロル-2-アミノフェノール、4または5-スルファモイル-2-アミノフェノール、2-アミノフェノール-4または5-スルホン酸シクロヘキシルアミド、2-アミノフェノール-4または5-スルホン酸アルキル(C₁~₈)アミド、2-アミノフェノール-4または5-スルホン酸ジアルキル(C₁~₈)アミド、アントラニル酸、4または5-スルファモイル-アントラニル酸、アントラニル酸-4または5-スルホン酸アルキル(C₁~₈)アミド、アントラニル酸-4または5-スルホン酸モノまたはジ(2-ヒドロキシエチル)アミド、2-アミノフェノール-4または5-スルホン酸アニライド等があげられる。

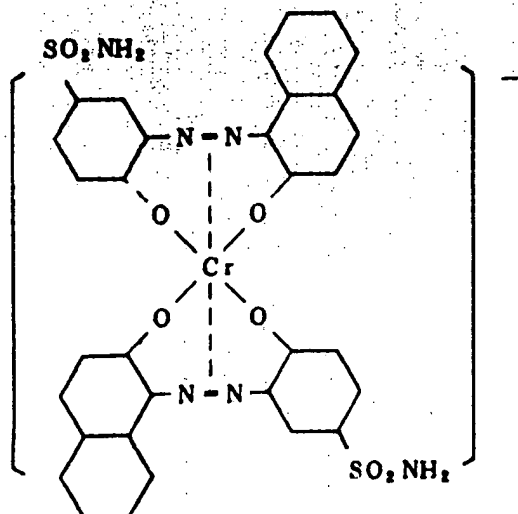
次に、金属化可能のアゾ化合物を得るのに用いられるカツプリング成分を例示すると、4-アルキル(C₁~₈)フェノール、2-ナフトール、6-スルファモイル-2-ナフトール、2-ナフトール-6-スルホン酸アルキル(C₁~₈)アミド、4-スルファモイル-1-ナフトール、1-ナフトール-4-スルホン酸アルキル(C₁~₈)アミド、1-フェニル-3-メチル-ピラゾロン、1-(3'-スルファモイル)フェニル-3-メチル-ピラゾロン、1-(3'-N-アルキル(C₁~₈)スルファモイル)フェニル-3-メチルピラゾロン、アセト酢酸アニライド、3-スルファモイル-アセト酢酸アニライド等があげられる。

金属化可能のアゾ化合物を処理する金属付与剤

としては、有機または無機のクロム塩、コバルト塩および鉄塩を用いることができる。

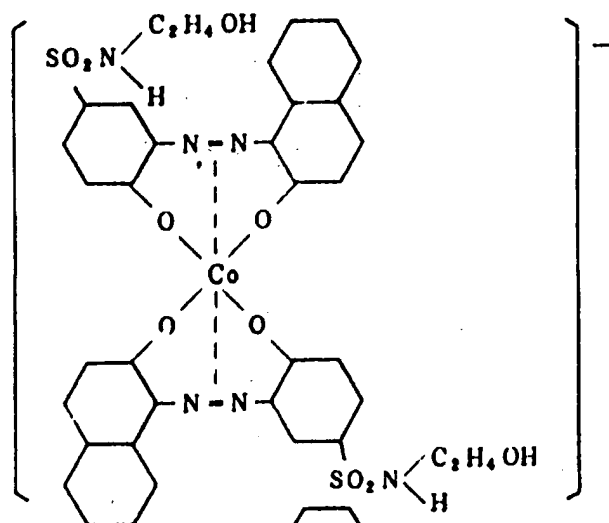
本発明の一般式(1)で示される金属錯化合物の具体例を例示すると、以下の通りである。

(1)

 H^+

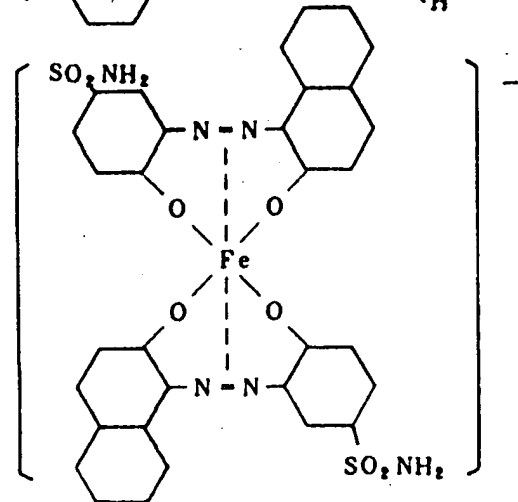
(黒紫色)

(2)

 H^+

(赤紫色)

(3)

 H^+

(褐色)

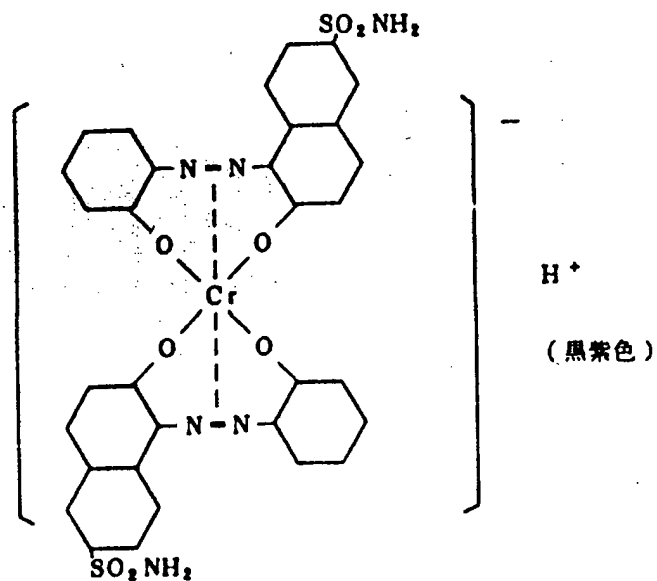
(4)

特公 昭 59-7385

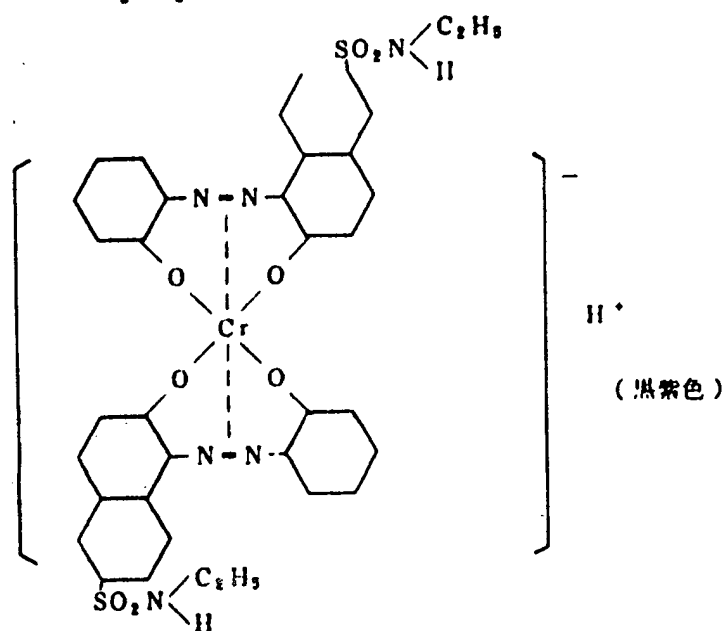
7

8

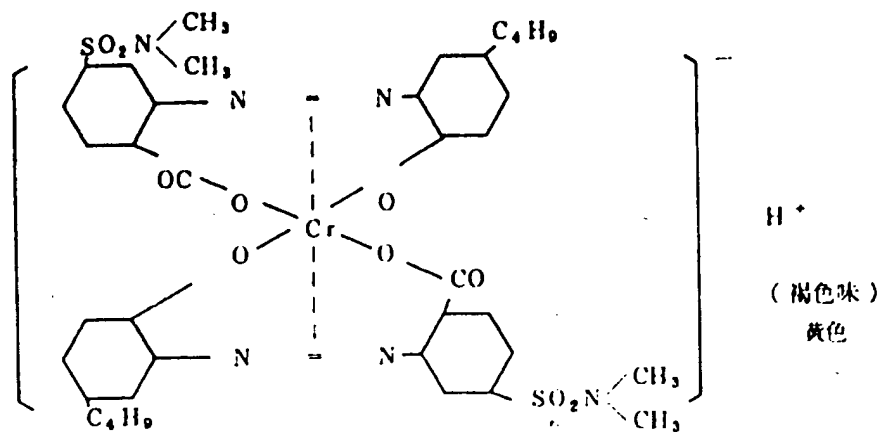
(4)



(5)



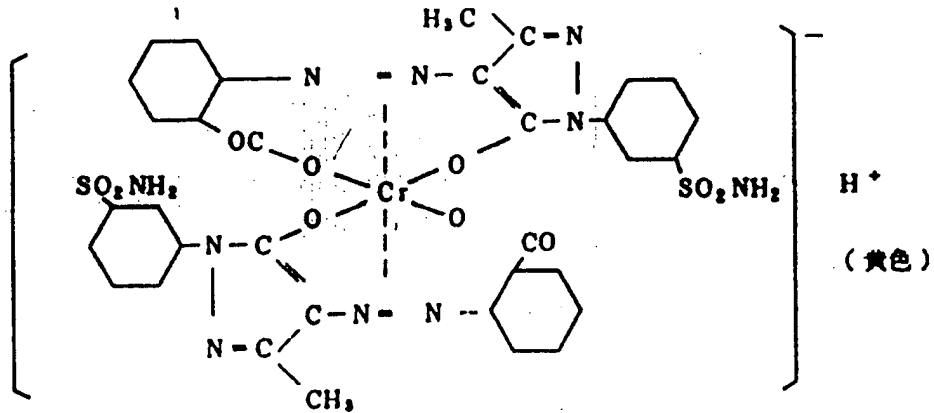
(6)



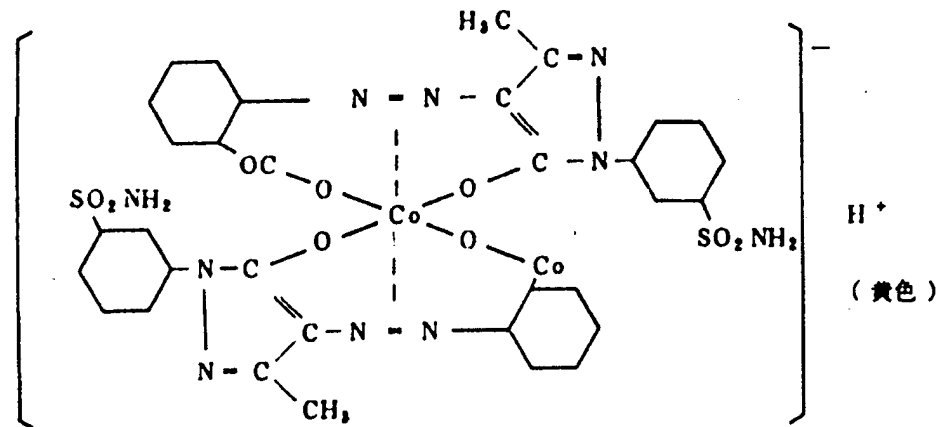
9

10

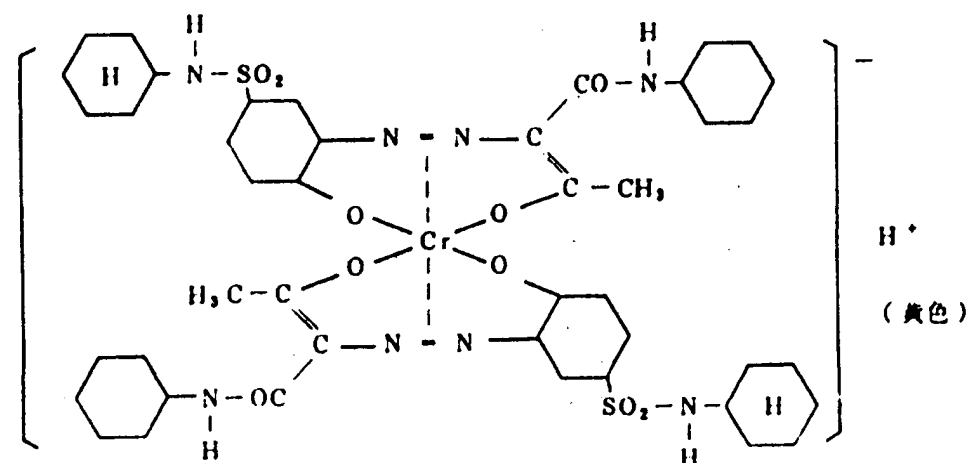
(7)



(8)



(9)



本発明に用いる上記の金属錯化合物は、前述の如く、耐熱性、耐光性、微粉碎性に優れ、粉碎に際し発火の危険性がなく、また、トナー用樹脂への溶解分散性が極めて良好であり、かつ、トナーを強く負に制御する特性を示すが、更に上記の例示化合物の示す如く、色調が黒紫色～赤紫色～黄色と広範囲であり、カラーコピー用トナーの着色

剤、例えば、銅フタロシアニン、キナクリドン、ベンジジンイエロー等と併用しても、色調をそこなうことなく、鮮明度の高い画像を得ることが出来るという優越した特性を有する。

ちなみに、トナー成分中に添加される一般式(1)の金属錯塩化合物の量は、樹脂100重量部に対し、一般には0.1～10重量部で用いるが、好ま

しくは、0.5～5重量部である。

本発明トナーは、上記金属錯化合物の他に公知のトナー用樹脂および着色剤を添加して成るが、該添加樹脂を例示すれば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンのクロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリルニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変成ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族および脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられ、これらの単独または数種を混合して用いられる。また着色剤としては、公知の多数の染料、顔料を用いることが出来る。

本発明のトナーは、キャリアーと混合されて現像剤を形成するが、キャリアーとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば、鉄粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ及びこれらの表面を樹脂で処理したものなどがある。

以下実施例で、本発明の具体例を説明する。なお、実施例において、重量部を部と略して記載する。

実施例 1

次のようにしてトナーを調製した。

スチレン-アクリル共重合物 100部
(三洋化成社製ハイマーSMB600)

カーボンブラツク 5部
(キャボット社製MONARCH 700)

構造式(1)の錯化合物 2部
をボールミルで均一に予備混合し、プレミックスを調製する。次いで熱ロールを用いて熔融混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎、分級を行なつて5～15 μ の粒径範囲を有するトナーを調製した。このトナー5部と鉄粉キャリアー95部を混合して現像剤を調製した。

トナーの初期トリボ電荷量は-14 μ c/gであつた。

また、市販のセレントラムに磁気ブラシ現像法にてトナー画像を形成したところ、連続複写50,000枚においても複写品質の低下はみられなかつた。なお、参考例等との比較は、後記の表1に示す。

実施例 2

実施例1の方法で、構造式(1)の錯化合物の代りに構造式(4)の錯化合物を用いて同様にトナーを調製し、複写品質および初期トリボ電荷を測定した。その結果は、後記の表1に示す。

実施例 3

エポキシ樹脂 100部
(シエル化学社製エピコート1004)
カーボンブラツク 10部
(コロニア社製RAVEN 1170)
構造式(8)の錯化合物 1部
より実施例1と同様に処理してトナーを調製し、複写品質および初期トリボ電荷を測定した。その結果は、後記の表1に示す。

実施例 4

スチレン系樹脂 100部
(エツソ石油化学社製ビコラスチックD-125)
カーボンブラツク 8部
(コロニア社製RAVEN 1250)
構造式(1)の錯化合物 2部
より実施例1と同様に処理してトナーを調製し、複写品質および初期トリボ電荷を測定した。その結果は、後記の表1に示す。

40 参考例 1

実施例1における構造式(1)の錯化合物を含まないトナーを用いて現像剤を調製し、同様のテストを行なつた。その結果、初期複写ですらかぶりの多い細線再現性の全くない画像を与えるに過ぎな

かつた。諸実施例との比較は、次の表1に示す。

表 1

| | 初期トリボ電 荷量 ($\mu\text{c/g}$) | トナーの フィルミ ング | かぶり | 定着性 | 細線 再現性 | ベタ部 反射強度 | エッジ | 連続複写 50,000枚 での総合品質 |
|------|-------------------------------------|--------------------|-----|-----|-----------|-------------|------|---------------------------|
| 実施例1 | -14 | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.55 | 94.6 | ○ |
| 2 | -11 | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.48 | 93.2 | ○ |
| 3 | -13 | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.53 | 95.1 | ○ |
| 4 | -18 | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.51 | 94.3 | ○ |
| 参考例1 | 0.5 | × | × | × | × | 0.30 | 84.4 | × |

(注) ○……………良 ×……………不可

